

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА НА КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ ГОРНБЛЕНДИТОВЫХ ОТЛИВОК

Износостойкие и кислотоупорные каменные отливки успешно эксплуатируются во многих агрегатах горнорудной, металлургической, энергетической, химической и других отраслей промышленности. Производство камнелитых изделий складывается в основном из тех же операций, которые свойственны изготовлению металлических отливок. Однако специфика свойств силикатов вносит существенные особенности в технологию каменного литья. Здесь следует отметить большую вязкость заливаемых расплавов, склонность их к глубокому переохлаждению, вплоть до полного остеклования, низкую теплопроводность, ведущую к развитию температурных напряжений и растрескиванию отливок.

В отличие от металлов, отливки из силикатов могут кристаллизоваться как «сверху» (из жидкого состояния), так и «снизу» (из отвердевшего стекла). Кристаллизация снизу не только устраняет остеклование изделий, но и позволяет получить мелкокристаллические структуры, обеспечивающие высокие механические свойства.

Для изучения факторов, определяющих ход кристаллизации каменных отливок, использован метод дифференциального термического анализа (ДТА). Основным материалом для приготовления исследуемых расплавов служил горнблендит, представляющий собой отходы обогащения железной руды Первоуральского месторождения (38,5 % SiO_2 ; 14,7 % Al_2O_3 ; 10,8 % CaO ; 12,8 % MgO ; 10,8 % FeO ; 7,5 % Fe_2O_3 ; 2,5 % $(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$).

С помощью корректирующих добавок получали композиции, близкие к заводским составам горнблендитовых и базальтовых отливок. Шихты заданного состава плавил в печи сопротивления в окислительной атмосфере, гомогенизировали при 1400–1450 °С, а затем часть расплавов переводили в стеклообразное состояние путем закалки в воде. Полученные стекла использовались для ДТА. Эталонным веществом служила химически чистая Al_2O_3 . Температуры измерялись платино-платинородиевыми термопарами с незащищенными горячими спаями, запись велась потенциометрически по обычной схеме ДТА.

Вначале ячейку с исследуемым стеклом нагревали от 20 °С с заданной скоростью (до 30 град/мин). При этом на кривых ДТА фиксировался эффект кристаллизации стекла. Затем скорость нагрева увеличивали до 35–40 град/мин и наблюдали эндотермический эффект плавления. Температу-

ра расплава доводилась до 1350 °С, после чего производилось охлаждение ячейки (20 град/мин) и выявлялся температурный интервал кристаллизации «сверху».

На рис. 1, а представлен вид полученных дифференциальных термо-

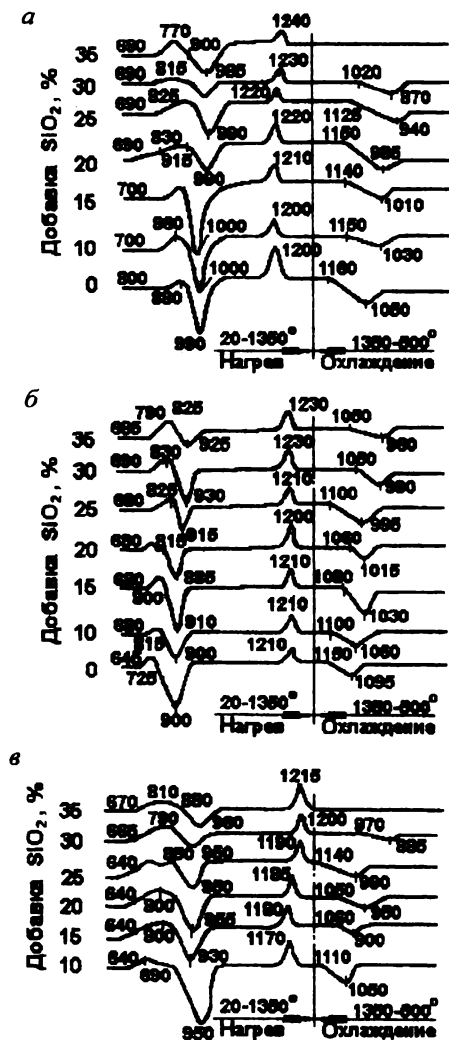


Рис. 1. Кривые ДТА для гранблендитовых композиций:
а – без модификатора; б – с хромитом; в – с CaF_2

грамм для горнблендитовых составов без модификаторов с разным количеством добавляемого SiO_2 . До 690–720 °C нагрев стекла не сопровождался фазовыми превращениями. Затем на кривых ДТА четко проявляются экзотермические пики, отвечающие процессу кристаллизации стекол «снизу», протекающему в интервале 880–1000 °C, причем температура начала кристаллизации несколько увеличивается с ростом содержания SiO_2 . Оценка величины теплового эффекта по кривой показывает уменьшение его по мере обогащения стекла кремнеземом, что связано с уменьшением степени закристаллизованности стекла при усложнении кремнекислородного каркаса. С ростом диффузионных затруднений в кислых стеклах падает интенсивность кристаллизации, а ширина интервала растёт.

Процессу кристаллизации стекол на кривых ДТА предшествуют эндотермические отклонения, начинающиеся при 690–720 °C независимо от содержания SiO_2 и отвечающие началу размягчения стекол, определенному dilatометрическим методом. При этом уменьшается плотность стекла.

Начиная с 1050–1070 °C происходит плавление, оно интенсивно развивается в интервале 1200–1240 °C. При охлаждении «сверху» (скорость 20 град/мин) начало кристаллизации выявляется при 1160–1020 °C, снижаясь по мере роста содержания SiO_2 . Максимум теплового эффекта соответствует температуре 1050–870 °C. Величина теплового эффекта, как и для стекол, меньше в кислых расплавах, для которых характерно также растягивание кристаллизации в широком температурном интервале. При содержании SiO_2 более 60 % расплавы при изученных скоростях охлаждения не кристаллизуются совсем, переходя в отвердевшее стекло.

Для описанной серии расплавов было характерно спонтанное зарождение центров кристаллизации. Для оценки роли модификаторов, используемых при производстве каменных отливок, в последующие две серии шихт вводили тонко измельченную (фракция <0,05 мм) хромовую руду – «хромит» (52 % Cr_2O_3 ; 17,7 % FeO ; 18,4 % Al_2O_3 ; 5,2 % SiO_2) или флюорит CaF_2 в количестве 3 %.

Экспериментально установлено, что добавки хромита существенно повышают кристаллизационную способность силикатного расплава. Для состава с хромитом (см. рис. 1, б) характерны те же особенности, что и для шихт без модификатора. Но введение хромита снижает температурный интервал кристаллизации стекол «снизу» (815–930 °C), что особенно заметно для кислых стекол (>47 % SiO_2), где одновременно увеличивается полнота кристаллизации. На температуру начала кристаллизационного периода добавки хромита не влияют. В отличие от композиций без модификатора, хромит сдвигает кристаллизацию «сверху» в область более высоких температур (начиная с 1170–1050 °C), причем наиболее чувствительны к этому кислые расплавы.

Анализ результатов позволил выявить характерные особенности кристаллизации каменных отливок. Температуры плавления исследованных композиций почти не зависят от содержания SiO_2 и не изменяются при разных скоростях нагрева. Кристаллизация «сверху» идет при температурах значительно ниже плавления при больших переохлаждениях, достигающих 200°C , обычно в далеких от равновесных условиях. Величина переохлаждения увеличивается с ростом коэффициента кислотности расплава, а также скорости охлаждения. В условиях глубокого переохлаждения диффузионная перестройка структуры может оказаться настолько затрудненной, что расплав теряет способность к кристаллизации и остекловывается. Содержание кремнезема является важным фактором, влияющим на глубину переохлаждения. В противоположном направлении действуют модификаторы.

Из рис. 1, в видно, что влияние CaF_2 на кристаллизацию несколько слабее, чем хромита. Флюорит сдвигает положение предкристаллизационного периода (до 640°C) у стекол, на $30\text{--}50^\circ\text{C}$ снижается интервал плавления исследованных составов. Одновременно в область более низких температур ($1140\text{--}970^\circ\text{C}$) сдвигается начало кристаллизации «сверху». Наиболее эффективно CaF_2 влияет на кислые расплавы.

Результатом неравновесного хода кристаллизации является формирование мономинеральных пироксеновых структур, обеспечивающих высокие эксплуатационные свойства отливок. При приближении к равновесным условиям (меньшая скорость охлаждения, понижение содержания SiO_2) наблюдается большое обособление структурных составляющих, ведущее к полиминеральности изделий и к получению крупнокристаллических структур (рис. 2).

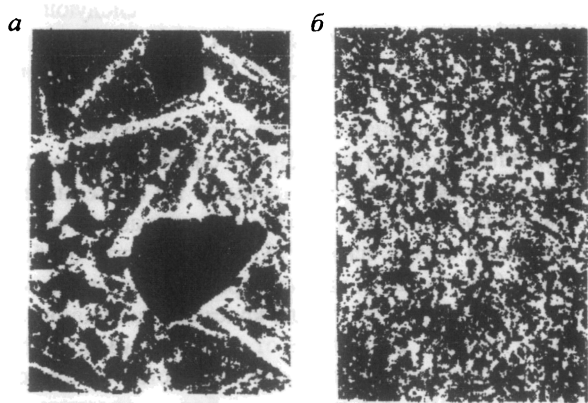


Рис. 2. Микроструктура горнблендитовых отливок:
а – 50 % SiO_2 ; б – 46 % SiO_2

Указанные закономерности проявляются и при кристаллизации промышленных каменных изделий. Было проведено термографическое изучение хода охлаждения типичных каменных отливок – плиток размером 250х180х25 мм, используемых для футеровки бункеров, гидроциклонов, кислотных ванн. Плитки заливались в песчаные формы горнблэндитовым расплавом (51–53 % SiO_2 ; 17–18 % ($\text{FeO}+\text{Fe}_2\text{O}_3$); 7–8 % CaO ; 7–8 % MgO ; 14–15 % Al_2O_3 ; 3 % ($\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$)). Температура заливки составляла 1300–1350 °С. Расплав выплавлялся в пятитонной электродуговой печи. Иссле-

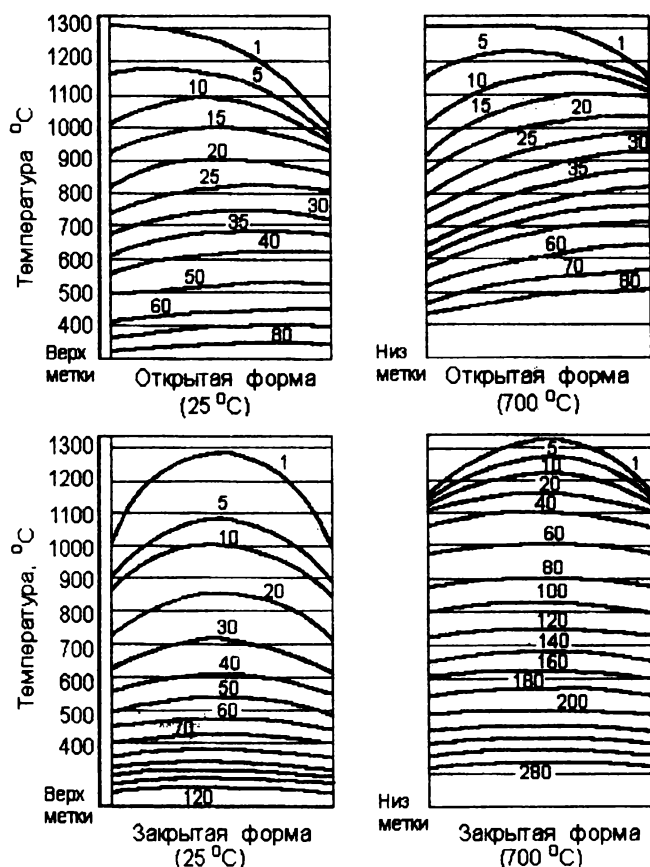


Рис. 3. Температура в центральном сечении горнблэндитовых плиток на разных уровнях по высоте (цифры на графиках обозначают время с момента заливки, мин)

довались два типовых варианта заливки: открытая форма (свободный налив сверху, несимметричное охлаждение) и закрытая форма (заполнение через литниковую систему, симметричное охлаждение). Перед заливкой в форму устанавливали термопары для фиксации температурного поля плиток. Наряду с сухими «прокаленными, холодными» (20 °С) формами, заливали и предварительно подогретые до 300, 400, 500, 600 и 700 °С формы.

Ввиду низкой теплопроводности расплава охлаждение различных частей плитки идет крайне неравномерно, что приводит к большим перепадам температур между центром и гранями (особенно углами изделий), а также по толщине плитки (рис. 3). На рис. 4 показано изменение скоростей охлаждения плиток в разных точках по толщине центральной части. Скорость охлаждения меняется от 40 до 5 град/мин при литье в холодные формы и от 35 до 0 град/мин при литье в формы, подогретые до 700 °С. Участки резкого падения скорости совпадают с интервалом кристаллизации расплава

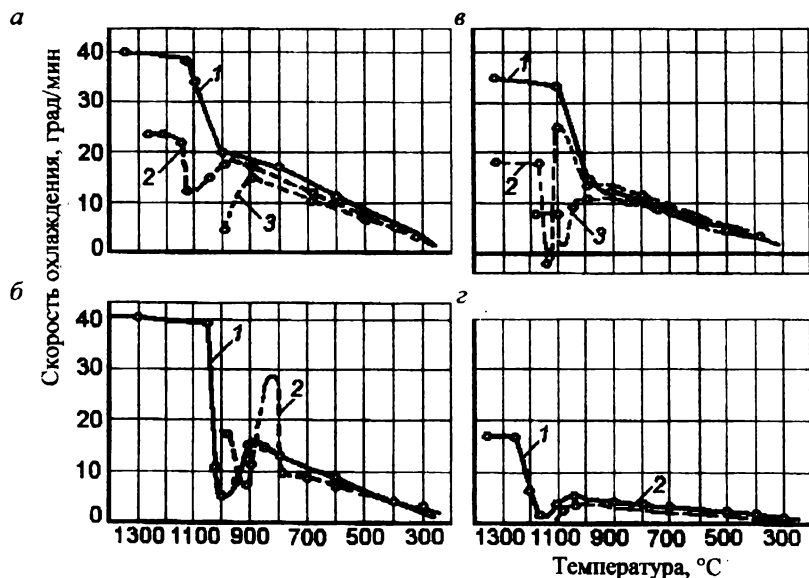


Рис. 4. Скорость охлаждения плиток в различных точках в песчаной форме:

а – открытая форма (температура 25 °С); б – закрытая форма (температура 25 °С); в – открытая форма (700 °С); г – закрытая форма (температура 700 °С); 1 – центр плитки, верхняя плоскость; 2 – центр плитки, середина толщины; 3 – центр плитки, нижняя плоскость

«сверху»; подогрев формы смещает интервал кристаллизации в область более высоких температур. Закрытая форма дает более равномерные скорости охлаждения по толщине плиток, что способствует получению более равномерных структур, хотя и с несколько большим размером зерна.

При литье в подогретые формы в ряде случаев наблюдается саморазогрев средней части плиток в результате интенсивной кристаллизации в условиях переохлаждения. Для выравнивания и уменьшения скоростей охлаждения при литье в открытые формы необходимо производить охлаждение изделий в специальной печи с плавным падением температуры.

Как показывает практика производства горнблендитовой плитки, удовлетворительные результаты получаются при скорости охлаждения в рабочем пространстве печи 10–150 град/ч, что способствует одновременно снятию температурных напряжений. Для устранения остеклования горнблендитовые изделия сразу же после заливки помещаются в кристаллизационную печь с температурой 850–870 °С. Это позволяет снизить скорость охлаждения изделий в период кристаллизации до 5–10 град/мин, что обеспечивает протекание достаточно полной кристаллизации. Температура в кристаллизационной печи соответствует температурному интервалу кристаллизации стекол «снизу», в связи с чем остеклованные вначале части изделий кристаллизуются.

Полученные в работе данные позволяют уточнить температурные режимы кристаллизации, увеличить скорость охлаждения изделий с 60–70 до 100–150 град/ч и производительность конвейера для заливки горнблендитовых изделий в песчаные формы.

**В.М. Карпов,
В.С. Балин**

ИЗУЧЕНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ ГАЗОУСАДОЧНЫХ ДЕФЕКТОВ В КАМЕННЫХ ОТЛИВКАХ

Производство каменного литья требует решения многих специфических технологических задач: конструирование податливых стержней, устройство литниковых систем, обеспечивающих заполнение формы вязким силикатным расплавом за оптимальное время и др.

К одной из основных задач относится предупреждение образования объемных дефектов газосуадочного происхождения. Чисто усуадочные или чисто газовые дефекты редко встречаются в каменных отливках.